

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 100 508**  
**A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83107275.6

(22) Anmeldetag: 25.07.83

(61) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 G 18/72**  
**C 08 G 18/08, C 08 G 18/80**  
**C 08 G 18/40, C 09 D 3/72**  
**C 09 J 3/16, C 09 K 3/10**

(30) Priorität: 31.07.82 DE 3228723

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.02.84 Patentblatt 84/7(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR IT NL SE(71) Anmelder: BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft  
Am Neumarkt 30  
D-2000 Hamburg 70(DE)(72) Erfinder: Blum, Rainer  
Bannwasserstrasse 58  
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Spoor, Herbert, Dr.  
Woogstrasse 44  
D-6703 Limburgerhof(DE)(72) Erfinder: Osterloh, Rolf, Dr.  
Am Wehrhaus 16a  
D-6718 Gruenstadt(DE)(72) Erfinder: Mosler, Gerhard, Dr.  
Hummelbrink 13  
D-4400 Muenster(DE)(72) Erfinder: Rubbert, Bernhard  
Dahlweg 20  
D-4400 Muenster(DE)(74) Vertreter: Rämisch, Friedrich, Dr. et al,  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Lagerstabile, hitzehärtbare Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur lagerstabile, hitzehärtbare Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mindestens einer mit isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung.

In diesen Stoffmischungen liegt das Polyisocyanat in Form von diskreten Teilchen in einem Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das teilweise durch ein Polyol ersetzt sein kann, vor, wobei die Polyisocyanatteilchen an ihrer Oberfläche zu 0,01 bis 20 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen deaktiviert sind.

Diese Stoffmischungen eignen sich als Beschichtungs- und Verklebungsmittel sowie als Dichtungsmassen, insbesondere als Unterbodenschutzmassen für Kraftfahrzeuge.

EP 0 100 508 A2

15

Lagerstabile, hitzehärtbare Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

---

05

Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur lagerstabile, hitzehärtbare Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mindestens einer mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung, wobei das Polyisocyanat in Form diskreter Teilchen, die an ihrer Oberfläche desaktiviert sind, dispergiert ist, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

15

Die Herstellung von Kombinationen von Polyisocyanaten mit Bindemitteln, die mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppierungen enthalten, und deren unmittelbare Anwendung, ist bekannt.

Große Schwierigkeiten bereitet jedoch die Tatsache, daß die Isocyanatgruppe schon bei Raumtemperatur mit den vorgesehenen Reaktionspartnern, z.B. Polyolen oder Polyamiden, reagiert, d.h. es lassen sich keine lagerstabilen Kombinationen formulieren.

20

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, werden häufig Zweikomponentensysteme verwendet. Die Reaktionspartner werden dabei in separaten Zubereitungen aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Applikation gemischt, worauf die Reaktion dann spontan oder wärme- und/oder katalysatorbeschleunigt abläuft.

Als Beispiel für eine solche Masse sei hier die US-PS 4 029 626 genannt. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in der Notwendigkeit getrennter Zubereitung und Lagerung der beiden Komponenten, der Schwierigkeiten beim genauen Dosieren und guten Mischen vor der Applikation und in der Gefahr der Verstopfung des Misch- und Applikationsgerätes durch frühzeitige Reaktion.

Eine andere bekannte Methode zur Herstellung lagerbeständiger Polyisocyanatmassen geht von unvernetzten sogenannten Präpolymeren aus, die nur wenig freies Isocyanat enthalten, wobei als Vernetzungsmittel die Luftfeuchtigkeit dient. Diese Methode wird beispielsweise in der FR-PS 1 237 936 beschrieben. Nachteilig ist in diesem Falle, daß die Härtung von der Oberfläche aus nur sehr langsam in die Tiefe der Beschichtung vordringt, die Endeigenschaften erst nach Wochen oder Monaten erreicht werden und z.B. zwischen großen Flächen oder in Höhlungen gar keine Härtung erfolgt.

Ls/G1

Stabile Systeme lassen sich auch formulieren, wenn die Polyisocyanate zunächst mit einem monofunktionellen Reaktionspartner umgesetzt werden. Die erhaltenen Addukte werden als verkappte oder blockierte Isocyanate bezeichnet, wenn sie weniger thermostabil sind als die Produkte der  
05 später beabsichtigten Vernetzungsreaktion. Unter Hitzeeinwirkung wird das Verkappungsmittel abgespalten und das Polyisocyanat geht unter Vernetzung die thermostabilere Bindung ein.

Dieses Prinzip wird z.B. in Vieweg/Höchtlen, Kunststoff-Handbuch,  
10 Band VII, Polyurethane (Carl Hanser Verlag München, 1966), Seite 11 ff beschrieben und ist auch die Grundlage einer Reihe von Patentschriften, z.B. der DE-AS 26 40 295, der DE-AS 26 12 638, der DE-AS 26 39 491 bzw. der EPA 0 000 060.

15 Technische und wirtschaftliche Nachteile solcher Formulierungen werden durch das abgespaltene Verkappungsmittel gegeben, das, wenn es in der vernetzten Masse verbleibt, deren Eigenschaften verändert, oder, wenn es verdampft, zurückgewonnen bzw. aus der Abluft entfernt werden muß.

20 In den DE-AS 15 70 548, DE-OS 28 42 805 und DE-OS 29 21 162 werden bei über 100° bzw. bei über 130°C schmelzende Polyisocyanate beschrieben, die mit speziellen Polyolen lagerstabile Kombinationen ergeben, die sich unter Erwärmung zu Beschichtungen für Gewebe bzw. Gewebeschläuche aushärten lassen.

25

Der technische Nachteil der diesen Druckschriften zu entnehmenden Kombinationen ist, daß sie, um gute Lagerstabilität zu erreichen, auf eine sehr enge Auswahl speziell aufgebauter Polyole angewiesen sind und daher beispielsweise für eine Reihe von Anwendungen gar nicht geeignet sind.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, lagerstabile, hitzehärtbare flüssige bis pastenförmige Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen aufzuzeigen, die die oben aufgeführten Nachteile nicht aufweisen.

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind bei Raumtemperatur lagerstabile, hitzehärtbare Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mindestens einer mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung, die gegebenenfalls Zusätze von Schutzkolloiden, Lösungsmitteln, Weichmacher, Pigment,

40 Füllstoffe, Farbstoffe oder andere in der Lacktechnik übliche Hilfsstoffe enthält, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Polyisocyanat in Form von diskreten Teilchen mit Teilchendurchmessern zwischen 0,1 bis 150µm in einem Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden

Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das gegebenenfalls teilweise durch Polyole ersetzt sein kann und gegebenenfalls die genannten Zusätze enthält, dispergiert ist und die Polyisocyanatteilchen an ihrer Oberfläche  
05 desaktiviert sind, mit der Maßgabe, daß 0,01 bis 20 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen desaktiviert sind.

Zur Desaktivierung werden vorzugsweise primäre oder sekundäre Amine, Wasser oder Verbindungen verwendet, die Carboxylgruppen, phenolische  
10 Hydroxylgruppen, Amidgruppen, Hydrazidgruppen oder alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, mit der Maßgabe, daß die Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen eine Löslichkeit in Wasser von unter 1 % aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur  
15 Herstellung dieser Stoffmischungen, wobei das Polyisocyanat, im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb 40°C, in einem Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das gegebenenfalls teilweise durch Polyole ersetzt sein  
20 kann, dispergiert wird, in dem das Desaktivierungsmittel bereits enthalten ist oder der Dispersion des Polyisocyanats zumindest teilweise nachträglich zugefügt wird oder das Polyisocyanat zunächst mit dem Desaktivierungsmittel behandelt und dann in einem Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisations-, Polykonden-  
25 sations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das gegebenenfalls teilweise durch Polyole ersetzt sein kann, dispergiert wird.

Als Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltende  
30 Polymerisationsprodukte mit einer Funktionalität von größer als 1, die gegebenenfalls teilweise durch Polyole ersetzt sein können, kommen an sich bekannte Produkte in Frage, deren Herstellung, soweit sie im folgenden zitiert wird, nicht beansprucht wird und nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffmischungen als Beschichtungsmittel, Verklebungsmittel und Dichtungsmassen auf Metallen und Nichtmetallen sowie insbesondere als Unterbodenschutzmassen für Kraftfahrzeuge.

40

Die vorliegende Erfindung vermeidet die Nachteile des oben aufgezeigten Standes der Technik dadurch, daß die Polyisocyanate in Form diskreter Teilchen in den Amino-, Hydrazid-, Mercaptan-, und/oder carboxylgruppen-

haltigen Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukten mit einer Funktionalität von größer als 1, die gegebenenfalls teilweise durch Polyole ersetzt sein können, dispergiert und die dispersen Teilchen an ihrer Oberfläche durch chemische Reaktionen desaktiviert sind. Für die  
05 Desaktivierung wird nur ein relativ geringer Teil der Isocyanatgruppen verbraucht, so daß die Teilchen noch reaktionsfähig bleiben.

Bei der Hitzehärtung wird die Phasentrennung durch Löse- oder Schmelzvorgänge aufgehoben und die Vernetzung kann stattfinden.

10

Zu den Aufbaukomponenten der erfindungsgemäßen Stoffmischungen ist im einzelnen folgendes auszuführen.

Geeignete Polyisocyanate sind die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Di- und Polyisocyanate, wie sie z.B. erhalten  
15 werden durch Addition von Diisocyanaten an Di-, Tri- oder Polyolen, oder aus Diisocyanaten durch Dimerisierung zu Urethdionen, Trimerisierung zu Isocyanuraten und mit Aminen oder Wasser zu Biureten. Hierfür sind u.a. z.B. folgende Diisocyanate geeignet. Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat.  
20

Bevorzugte Polyisocyanate sind bei Raumtemperatur feste Polyisocyanate, z.B. das Additionsprodukt aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan oder das Cyanurat aus 3 Molen Toluylendiisocyanat und insbesondere schwer-  
25 lösliches, pulverförmiges dimerisiertes Toluylendiisocyanat mit Urethdiongruppen.

Als mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Verbindungen kommen erfindungsgemäß Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltende  
30 Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte mit einer Funktionalität von größer als 1, vorzugsweise 2 bis 4 in Frage, die gegebenenfalls teilweise, z.B. bis zu 95, vorzugsweise bis zu 50 Gewichtsprozent, durch ein Polyol ersetzt sein können. Funktionalität von unter 2 oder nicht ganzzahlige Funktionalität kann gegeben sein, wenn die mit  
35 Isocyanatgruppen reaktionsfähige Komponente nicht einheitlich ist, und wenn gegebenenfalls monofunktionelle Bestandteile enthalten sind.

Als Aminogruppen enthaltende Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte mit einer Funktionalität von größer als 1 eignen  
40 sich z.B. Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Polyamidamine, die durch Polykondensation von dimerisierter Leinölfettsäure mit zwei- und dreiwertigen Aminen erhalten werden, wobei der Amin-

gehalt durch geeignete Auswahl der Amine in breitem Rahmen variieren kann (z.B. (R) Versamide von Schering).

Hydrazidgruppen tragende Polymerisationsprodukte werden z.B. durch Hydrazinolyse von Polyacrylestern erhalten, wie sie von M. Hartmann, R. Dowbenko und T. Hockswender in Organic Coatings + Applied Polymer Science 46, 1982, Seite 429 mit 432 beschrieben ist.

Als Mercaptangruppen enthaltende Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte mit einer Funktionalität von größer als 1 eignen sich z.B. Polythiole.

Mit der Bezeichnung "Polythiole" werden im vorliegenden Fall immer einfache oder komplexe organische Verbindungen bezeichnet, welche mindestens zwei verzweigt-kettige oder endständig angeordnete -SH funktionelle Gruppen je durchschnittliches Molekül besitzen.

Solche Polythiole sind z.B. Ester von Mercaptofettsäuren mit Polyhydroxyverbindungen, deren Herstellung z.B. in der DE-OS 17 20 856 angegeben ist.

Als Carboxylgruppen enthaltende Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1 eignen sich z.B. gesättigte und ungesättigte Polyester, die unter Verwendung eines Überschusses an Säure hergestellt wurden; Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit ihren Estern und/oder anderen geeigneten ungesättigten Monomeren; saure Polymere, die durch Alkoholyse der Additionsprodukte von Maleinsäure an ungesättigten Verbindungen, z.B. Polybutadienöle oder Leinöl, erhalten werden. Desgleichen eignen sich auch Gemische dieser Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- oder Carboxylgruppen enthaltenden Produkte sowie Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukte, die unterschiedliche dieser funktionellen Gruppen enthalten, um z.B. gewünschte Eigenschaften, wie Haftung und Chemikalienresistenz einzustellen.

Geeignete Polyole sind die in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendeten Polyesterole, Polyetherole und hydroxylgruppenhaltigen Polymerisate, beispielsweise Copolymerisate aus olefinisch ungesättigten Monomeren ohne aktive Wasserstoffe und olefinisch ungesättigten Monomeren mit aktivem Wasserstoff.

Geeignete Monomere ohne aktiven Wasserstoff sind z.B. Vinylaromaten, wie Styrol oder Vinyltoluol, Olefine, wie Ethylen oder Propylen, Acryl- oder

Methacrylsäureester, wie z.B. Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren, wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylpivalat sowie Vinylether, wie z.B. Vinylisobutylether.

05

Geeignete Monomere mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktivem Wasserstoff sind z.B. Mono(meth)acrylester von mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen, wie z.B. Butandiolmonoacrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, andere copolymerisierbare olefinisch ungesättigte hydroxylgruppenhaltige

10 Verbindungen, wie z.B. Vinylglykol, sowie copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen mit Amin- und/oder Amidgruppen, wie z.B. Acrylamid und Methacrylamid.

Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen enthalten die Polyisocyanate in  
15 Form diskreter Teilchen mit Teilchendurchmessern zwischen 0,1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 50µm in den genannten mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen bzw. deren Gemischen mit Polyolen dispergiert, wobei Isocyanatgruppen und mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen im allgemeinen in Mengenverhältnissen von 0,5:1 bis 1:0,5, vorzugsweise  
20 0,9:1 bis 1:0,9 vorliegen.

Die Erfindung ist aber nicht auf diese Mengenangaben eingeschränkt, für bestimmte Zwecke kann auch davon abgewichen werden. Als Kleber für wieder-  
entfernbar Metalletiketten sind z.B. Mischungen mit erheblichem Iso-  
25 cyanatunterschuß geeignet.

Die dispergierten Polyisocyanatteilchen sind an ihrer Oberfläche soweit desaktiviert, daß bei Raumtemperatur keine Reaktion der Polyisocyanatteilchen mit den reaktionsfähigen Verbindungen eintritt.

30

Das Desaktivierungsmittel wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß es an der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen durch chemische oder physikalische Kräfte gebunden ist und so eine Phasentrennung zwischen Polyisocyanatteilchen und der isocyanatreaktiven Verbindung bzw. deren Gemisch  
35 mit Polyol bewirkt wird.

Für die chemische Desaktivierung werden 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,3 bis 5 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen mit dem Desaktivierungsmittel zur Reaktion gebracht.

40

Zur Beschleunigung und Steuerung der Desaktivierung können auch geeignete und bevorzugt die Desaktivierung selektiv fördernde Katalysatoren mitverwendet werden.

Als Desaktivierungsmittel kommen in Frage: Wasser, Mono- und Polyamine, Mono- und Polyalkohole. Besonders gut geeignet sind längerkettige Monoamine, z.B. Stearylamin, die zu einer Art aufgepfropfter Emulgatoren abreagieren. Höhermolekulare Polyamine, wie z.B. Polyamidamine, und  
05 hydroxylterminierte Polymere, wie z.B. hydroxylterminierte Polybutadienöle, reagieren unter Ausbildung aufgepfropfter Schutzkolloide. Besonders geeignet zur Desaktivierung der Isocyanatgruppen an der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen, d.h. zur Stabilisierung der Isocyanat/Polyol-Dispersionen, sind auch Reaktionen, die auf den Isocyanaten zu Harnstoff  
10 bzw. Polyharnstoffstrukturen führen, weil diese in den meisten Polyolen und organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Solche Harnstoffe bzw. Polyharnstoffe bildenden Reagenzien sind Wasser und primäre oder sekundäre Amine, wobei kurzkettige Diamine, wie Ethylendiamin oder Propylendiamin bevorzugt sind. Die aus diesen kurzkettigen Diaminen gebildeten  
15 Polyharnstoffe sind organophober als die als längerkettigen Diaminen gebildeten und wirken deshalb besser stabilisierend. Eine bevorzugte Verfahrensweise geht von schwerlöslichem pulverförmigem dimerisiertem Toluyldiisocyanat aus. Weil Isocyanat mit primären Aminen erheblich schneller reagiert als mit Polyolen, kann z.B. durch Einrühren von pulver-  
20 förmigem dimerisiertem Toluyldiisocyanat in diaminhaltiges Polyetherol unmittelbar eine lagerstabile Mischung erhalten werden.

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist dadurch gegeben, daß die Harnstoffstrukturen bei höheren Temperaturen mit weiteren Isocyanaten unter Bildung von Biuretstrukturen weiterreagieren, d.h. das Desaktivierungsmittel  
25 wird in das vernetzte System eingebaut und hinterläßt keine Inhomogenität.

Geeignete Desaktivierungsmittel sind außerdem Verbindungen, die Carboxylgruppen, phenolische Hydroxylgruppen, Amidgruppen, Hydrazidgruppen oder  
30 alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, wobei die Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen eine Löslichkeit in Wasser von unter 1 % aufweisen.

Als Carboxylgruppen enthaltende Desaktivierungsmittel kommen beispielsweise in Frage: Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und anderer polymerisierbarer Säuren, saure Polykondensationsprodukte, wie z.B. mit Säureüberschuß hergestellte Polyester, saure  
35 Polymere, die durch Alkoholyse der Addukte von Maleinsäureanhydrid an ungesättigten Polymeren, z.B. Leinöl oder Polybutadienöl, erhalten werden.  
40

Als Desaktivierungsmittel geeignete Verbindungen, die phenolische Hydroxylgruppen enthalten, sind z.B. Phenol, Kresol, Cardanol,



p-tert.-Butylphenol, 2,2-Bis[4-hydroxy-phenyl]-propan und die unvernetzten Kondensationsprodukte dieser Phenolkörper mit Aldehyden, z.B. Formaldehyd, die auch als Resole bezeichnet werden.

05 Als Desaktivierungsmittel geeignete Amidgruppen enthaltende Verbindungen sind z.B. lösliche Polyamide und Polymerisate von Acrylamid und Methacrylamid oder Copolymerisate von Acrylamid und/oder Methacrylamid mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäureestern.

10 Geeignet sind auch Polyhydrazide, die durch Hydrazinolyse von Polyacrylaten erhalten werden und deren Herstellung z.B. von M Hartmann, R. Dowbenko, U.T. Hockswender in Organic Coatings + Applied Polymer Science 46, 1982, Seite 429 mit 432 beschrieben wird.

15 In einer besonderen Ausführung können die Stoffmischungen noch zusätzlich 0,5 bis 60 % üblicher Weichmacher, wie Ester der Phthal-, Adipin-, Sebacin- oder Phosphorsäure, hochsiedende Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, epoxidierte natürliche Öle oder niedermolekulare Polyester enthalten.

20

Ausführliche Erläuterungen des Begriffes Weichmacher sind in D. Weinmann, Beschichtungen mit Lacken und Kunststoffen, Verlag W.A. Colomb, Stuttgart, 1967, Seite 103 ff, gegeben.

25 Zur Einstellung auf spezielle Verarbeitungsbedingungen bzw. zur Erzielung besonderer Effekte, können die erfindungsgemäßen Stoffmischungen, im allgemeinen in den mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen, Zusätze von Schutzkolloiden, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 15 %, Lösungsmitteln, wie Benzine, Ester, Ketone, Ether, Glykolether und Pig-  
30 menten, wie Ruß, Titandioxid, organische und anorganische Farbpigmente, Füllstoffen, wie z.B. Talkum, Tonerde, Kreide und Quarzmehl, Farbstoffen oder anderen üblichen Hilfsstoffen enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffmischungen erfolgt im allge-  
35 meinen unter Verwendung üblicher Dispergier- und Mischaggregate. Das Polyisocyanat wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb 40°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 und 25°C, in der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung dispergiert, wobei entweder letztere bereits die gesamte Menge des Desaktivierungsmittels enthält, oder das  
40 Desaktivierungsmittel kurz nach dem Dispergiervorgang der Mischung zugegeben wird. Die Gegenwart von Katalysatoren, die die Reaktion zwischen dem Polyisocyanat und dem Desaktivierungsmittel selektiv fördern, ist gegebenenfalls zweckmäßig.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffmischungen besteht darin, das Polyisocyanat zunächst im allgemeinen bei Temperaturen von unterhalb 40°C, vorzugsweise zwischen 0 und 25°C und gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Katalysatoren mit dem Desaktivierungsmittel zu behandeln und dann in der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung bzw. deren Gemisch mit Polyol zu dispergieren.

Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen sind bei 25°C mindestens über 3 Monate gut lagerstabil, ohne daß eine die bestimmungsmäßige Verwendung der Stoffmischung beeinträchtigende Veränderung der Masse zu beobachten wäre.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Stoffmischungen erfolgt im allgemeinen bei 70 bis 180°C.

15

Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen können in flüssiger oder pastöser Form verwendet werden und eignen sich als Beschichtungsmittel, Verklebungsmittel und Dichtungsmassen. Als Substrate kommen dabei Metalle, wie Stahl, Aluminium, Kupfer, Magnesium, die auch mit einer Grundierung überzogen sein können und Nichtmetalle, wie Glas, Keramik, wärmebeständige Kunststoffe und textile Substrate in Frage.

Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffmischungen als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge verwenden.

25

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch auf diese Beispiele einzuschränken.

Die in den nachfolgenden Beispiele genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

##### A) Herstellung eines hydrazidgruppenhaltigen Polymerisates

35

In einem Polymerisationsreaktor aus Glas mit Rückflußkühler, 2 Zulaufgefäßen, einem Rührer und einem Thermometer werden 430 Teile Butylglykol unter leichtem Stickstoffstrom auf 130°C erwärmt, Zulauf 1, bestehend aus 225 Teilen Ethylhexylacrylat, 225 Teilen Methylmethacrylat, 50 Teilen Ethylacrylat, 5 Teilen Dodecylmercaptan wird innerhalb von 3 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 70 Teilen Butylglykol und 5 Teilen t-Butylperbenzoat in 4 Stunden zugegeben.

40

Es wird auf 60°C gekühlt und 25 Teile Hydrazinhydroxid zugegeben. Die Temperatur wird in einer Stunde auf 130°C erhöht und bei dieser Temperatur gehalten, dann wird der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt und die Temperatur auf 160°C erhöht. Es werden 75 g  
05 Destillat erhalten. Dann wird abgekühlt und die Polymerisatlösung mit Butylglykol auf einen Festkörpergehalt von 50 % eingestellt. Die erhaltene Harzlösung hat eine Aminzahl von 29,3.

8) Herstellung einer hitzehärtbaren, lagerstabilen Mischung mit einem  
10 hydrazidgruppenhaltigen Polymerisat und einem Polyetherpolyol:

70 Teile Polyetherpolyol auf Basis von Glyzerin und Propylenoxid mit einer OH-Zahl von ca. 400 und einem Molekulargewicht von ca. 420,  
15 150 Teile eines Polyetherdiols mit einem Molekulargewicht von ca. 200 und einer Viskosität von 320 mPas, das auf Basis von Propylenoxid hergestellt wurde und 105 Teile feinteiliges, über Urettdionbildung dimerisiertes 2,4-Toluylendiisocyanat, werden bei einer Temperatur von max. 35°C unter einem schnellaufenden Rührer zu einer fließfähigen Paste verarbeitet.

20 Dann wird auf 20°C gekühlt und nacheinander eingerührt: 0,5 Teile eines Polyamidamins mit einer Aminzahl von ca. 400, 1 Teil einer 25 %igen butylglykolischen Lösung von Phenylquecksilberpropionat und 100 Teile des Polymerisates A.

25 Es wird eine fließfähige Paste erhalten, die bei 140°C in 20 Minuten zu einer weichzähnen Masse erstarrt, die gute Wasserbeständigkeit und gute Haftung an blanken, zinkphosphatierten oder grundierlackiertem Stahlblech zeigt. Auf Grund dieser Eigenschaften ist die Paste als  
30 Nahtabdichtmasse im Automobilbau verwendbar.

Nach einer Lagerung von 3 Monaten bei 30°C haben sich weder die Paste noch die Qualität der aus der gelagerten Paste hergestellten Dichtung verändert.

35

#### Beispiel 2

Hitzevernetzbare Mischung mit einem carboxylgruppenhaltigen Polymerisat und einem Polyetherpolyol

40

In einem Polymerisationsreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, zwei Zulaufgefäßen und Thermometer werden 450 Teile eines Polyetherdiols mit einem Molekulargewicht von ca. 1060 und 450 Teile eines Polyetherdiols auf

Basis von Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 auf 140°C erwärmt. Zulauf 1, bestehend aus 50 Teilen Hydroxypropylacrylat, 50 Teilen Acrylsäure, 400 Teilen Ethylhexylacrylat, 400 Teilen Styrol und 9 Teilen 2-Hydroxyethylmercaptan wird in 3 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 45 Teilen t-Butylperbenzoat in 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird noch 2 Stunden bei 140°C nachpolymerisiert und dann abgekühlt.

Die erhaltene Masse wird in einem Planetenknetter umgefüllt. Dazu werden 10 170 Teile feinpulveriges, durch Urettdionbildung dimersiertes 2,4-Toluylendiisocyanat eingemischt. Dabei wird durch Kühlung die Temperatur bei ca. 20°C gehalten. Nachdem eine glatte homogene Paste entstanden ist, werden nacheinander 8 Teile eines Polyamidaminharzes mit einer Aminzahl von ca. 200, 5 Teile Dibutylzinndilaurat, 5 Teile Diazabiscyclooctan und 15 700 Teile feinpulverige, trockene Kreide untergemischt bis eine glatte homogene Paste entsteht.

Diese Paste läßt sich bei Temperaturen von 110 bis 150°C in einer Schichtdicke von ca. 10 mm zu einer angeschäumten weichelastischen Masse ver- 20 netzen, die als Teppichrückseitenbeschichtung oder als Schalldämpfmasse im Automobilbau verwendbar ist.

Die Paste ist bei Raumtemperatur mindestens 3 Monate stabil. Wird eine gleiche Paste ohne den stabilisierenden Zusatz des Polyamidaminharzes 25 hergestellt, so beträgt die Lagerstabilität weniger als 1 Woche.

### Beispiel 3

#### A) Herstellung eines Polythiols

30

159 Teile 8-Mercaptopropionsäure, 650 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von ca. 2000, 0,5 Teile p-Toluolsulfonsäure und 100 Teile Benzol wurden in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser gekocht. Das azeotrope 35 Benzol/Wasser-Gemisch wurde abgenommen. Hierbei wurden 25 Teile Wasser erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde unter Vakuum mehrere Stunden bei 70°C gehalten. Das erhaltene Polythiopolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa 2210 bis 2230 und eine durchschnittliche Funktionalität von 3.

40

B) Herstellung einer lagerstabilen, hitzehärtbaren Masse mit einem Polythiol

- 05 750 Teile des Polythiols A werden in einem gekühlten Laborkneteter mit 90 Teilen feinpulvrigen über Uretidiongruppen dimerisierten 2,4-Toluylendiisocyanat homogen verknetet. Es werden 1,8 Teile Polyamidaminherz mit einer Aminzahl von ca. 400 zugegeben und bei ca. 20°C 20 Minuten weitergemischt. Dann werden 7,5 Teile einer 33 %igen Lösung von Diazabiscyclooctan in Butylglykol untergemischt. Es wird eine gut
- 10 fließfähige Paste erhalten, die > 3 Monate lagerstabil ist und durch Erwärmen auf 110 bis 140°C in eine elastomere Masse überführt werden kann.

15

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur lagerstabile, hitzehärtbare Stoffmischungen aus Polyisocyanat und mindestens einer mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindung, die gegebenenfalls Zusätze von Schutzkolloiden, Lösungsmitteln, Weichmacher, Pigment, Füllstoffe, Farbstoffe oder andere in der Lacktechnik übliche Hilfsstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat in Form von diskreten Teilchen mit Teilchendurchmessern zwischen 0,1 bis 150µm in einem Amino-, Hydrazid-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das gegebenenfalls teilweise durch Polyole ersetzt sein kann und gegebenenfalls die genannten Zusätze enthält, dispergiert ist und die Polyisocyanatteilchen an ihrer Oberfläche deaktiviert sind, mit der Maßgabe, daß 0,01 bis 20 Äquivalentprozent der insgesamt vorhandenen Isocyanatgruppen deaktiviert sind.
2. Stoffmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Deaktivierung ein primäres oder sekundäres Amin, Wasser oder Verbindungen verwendet werden, die Carboxylgruppen, phenolische Hydroxylgruppen, Hydrazidgruppen, Amidgruppen oder alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, mit der Maßgabe, daß die Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen eine Löslichkeit in Wasser von unter 1 % aufweisen.
3. Stoffmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach Deaktivierung der Oberfläche der Polyisocyanatteilchen die in der Mischung vorhandenen reaktionsfähigen NCO-Gruppen und die mit Isocyanat reaktiven Gruppen in einem Verhältnis von 1:0,5 bis 0,5:1 vorliegen.
4. Verfahren zur Herstellung der Stoffmischungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat in einem Amino-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das gegebenenfalls teilweise durch ein Polyol ersetzt sein kann, dispergiert wird, in dem das Deaktivierungsmittel bereits enthalten ist oder der Dispersion des Polyisocyanats zumindest teilweise nachträglich zugefügt wird.

- 05 5. Verfahren zur Herstellung der Stoffmischungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat zunächst mit dem Desaktivierungsmittel behandelt und dann in einem Amino-, Mercaptan- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukt mit einer Funktionalität von größer als 1, das gegebenenfalls teilweise durch ein Polyol ersetzt sein kann, dispergiert wird.
- 10 6. Verwendung der Stoffmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Beschichtungsmittel, Verklebungsmittel oder Dichtungsmassen auf Metallen und Nichtmetallen.
7. Verwendung der Stoffmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Unterbodenschutzmassen für Kraftfahrzeuge.